

Braunschweigische
Wissenschaftliche Gesellschaft

Jahrbuch 2015

Sonderdruck
Seiten 121–127



J. CRAMER Verlag • Braunschweig
2016

Computergestützte Materialentwicklung von Nanocomposites*

RAIMUND ROLFES, JOHANNES FANKHÄNEL & ANDREAS KEMPE

Institut für Statik und Dynamik, Leibniz Universität Hannover, Appelstraße 9A,
D-30167 Hannover, E-Mail: r.rolfes@isd.uni-hannover.de

Die vorgestellten Arbeiten werden im Rahmen der DFG Forschergruppe FOR 2021: „Wirkprinzipien nanoskaliger Matrixadditive für den Faserverbundleichtbau“ durchgeführt. Das Ziel besteht in der „Erarbeitung eines vertieften Verständnisses der Wirkmechanismen von nanoskaligen Zusätzen in duromeren Matrices endlosfaserverstärkter Hochleistungsverbundwerkstoffe im Hinblick auf verbesserte matrixdominierte Verbundeigenschaften“. Alle zugrundeliegenden Simulationen wurden mit der Molekulardynamischen Finite Elemente Methode (MDFEM) durchgeführt, die die Berechnung klassischer MD Simulationen in kommerziellen Finite Elemente Codes erlaubt.

Der Begriff Composite, zu Deutsch Verbundwerkstoff, bezeichnet die Kombination von mehreren verschiedenen Materialien zu einem Werkstoff, der die typischen mechanischen und physikalischen Eigenschaften seiner Bestandteile vereint. Verbundwerkstoffe finden vor allem aufgrund ihrer hervorragenden dichtespezifischen mechanischen Eigenschaften eine immer größere Verbreitung, beispielsweise in der Automobil-, der Luftfahrt- oder der Windindustrie. Im Allgemeinen ist ein Verbundwerkstoff jedoch nur so stark, wie sein schwächstes Glied. Bei Faserverbundwerkstoffen ist dies häufig das Matrixmaterial. Nanopartikel sind unter Ausnutzung des Nano-Effekts (Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche bei Reduzierung der Partikelgröße) in der Lage, die mechanischen Eigenschaften der Matrix und somit die matrixdominierten mechanischen Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen deutlich zu verbessern (vgl. Abbildung 1¹).

Mit Nanopartikeln konditionierte Verbundwerkstoffe weisen jedoch im Vergleich zu klassischen Konstruktionswerkstoffen eine deutlich höhere Komplexität auf,

* Der Vortrag wurde am 09.10.2015 vor der Plenarversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

¹ Quelle: Arlt, C., Wirkungsweisen nanoskaliger Böhmiten in einem Polymer und seinem Kohlenstofffaserverbund unter Druckbelastung, Dissertation, 2011

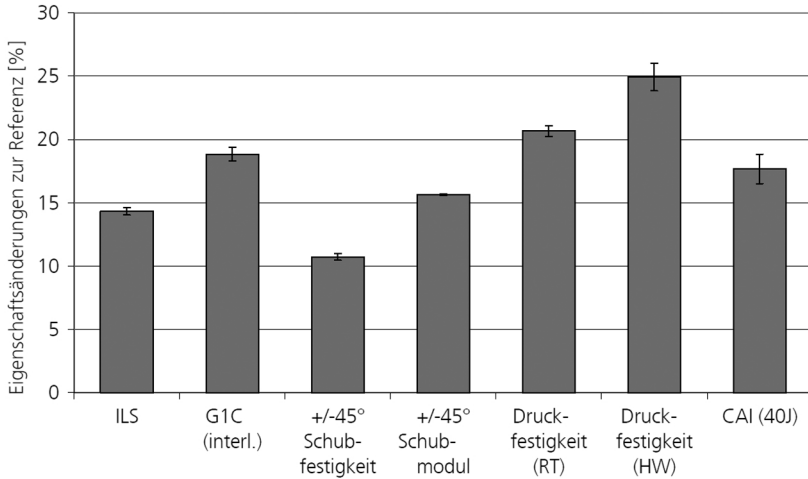


Abb. 1: Eigenschaftsverbesserung eines Faserverbundkunststoffes mit 15 Gew.-% HP14T¹.

die entweder einen hohen experimentellen Aufwand bzw. Kostenaufwand zur Charakterisierung der Materialien oder die Notwendigkeit für effiziente und exakte computergestützte Methoden zur Vorhersage der mechanischen Eigenschaften nach sich zieht.

Am Institut für Statik und Dynamik (ISD) wird der zweite Ansatz verfolgt, indem Nanopartikelverstärkungen mittels der MDFEM simuliert werden. Das Prinzip der MDFEM² zeigt Abbildung 2. Ausgangspunkt ist die Nanoebene, auf der sich Atome als Punktmassen betrachten und die Interaktionen (Abstandsänderung, Biegung, Torsion, physikalische Wechselwirkungen) zwischen Atomen über Kraftfelder beschreiben lassen. Ein Kraftfeld stellt dabei die Sammlung geeigneter Potentialansätze sowie der zugehörigen Parameter dar.

Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Potentialansätze des DREIDING Kraftfeldes für die Abstandsänderung zwischen zwei Atomen. Dieses Vorgehen entspricht der klassischen Moleküldynamik. Die MDFEM stellt einen Rahmen für die Berech-

² Für weiterführende Informationen siehe:

Nasdala, L., Kempe, A., Rolfes, R. The Molecular Dynamic Finite Element Method (MDFEM). *Computers, Materials & Continua* 19(1), 57–104, 2010.

Nasdala, L., Kempe, A., Rolfes, R. Are finite elements appropriate for use in molecular dynamic simulations? *Composites Science and Technology*, 72(9), 989-1000, 2012.

L. Nasdala, A. Kempe and R. Rolfes, Molecular Dynamic Finite Element Method (MDFEM), in *Computational Finite Element Methods in Nanotechnology*, edited by Sarhan M. Musa (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012), pages 331–372 (2012).

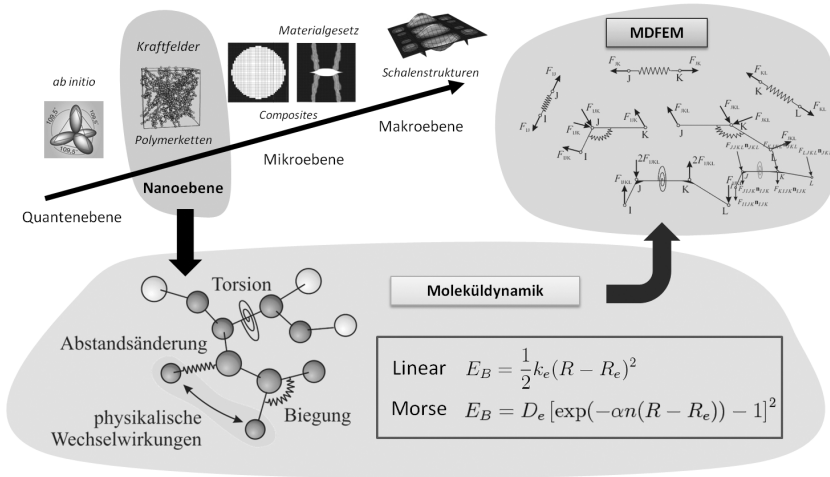


Abb. 2: Die Molekuldynamische Finite Elemente Methode.

nung molekulardynamischer Probleme innerhalb der Finite Elemente Methode dar. Sie bietet spezielle finite Elemente, deren Verhalten über die Potentialansätze des Kraftfeldes beschrieben wird. Durch Überlagern dieser Elemente und Auswahl eines geeigneten Kraftfeldes lassen sich Modelle für verschiedenste atomistische Probleme generieren.

Die Simulation von Nanocomposites geschieht am ISD mittels eines speziellen Multiskalenansatzes, der in Abbildung 3 dargestellt ist. Zunächst werden die Bestandteile des Nanocomposites (Partikel, Matrix) getrennt simuliert. Dies ermöglicht durch Vergleichen mit experimentellen Ergebnissen die Auswahl eines geeigneten Kraftfeldes und die Validierung der Modellierung, z.B. hinsichtlich der atomaren Struktur oder der Randbedingungen. Anschließend werden sogenannte Nanopartikel-Volumenelemente (Nano-VEs) betrachtet. Diese bestehen aus einem Partikel und der umgebenden Matrix. Die Nano-VEs dienen zur Untersuchung der Grenzschichtmodellierung zwischen Partikel und Matrix und zur Kalibrierung der Kontinuum-Atomistik-Kopplung.

Abbildung 4 stellt beispielhaft die simulierten Spannungs-Dehnungs-Kurven für drei verschiedene Partikelgrößen (1, 2 und 3 nm) dar. Aufgrund des numerischen Aufwands der MDFEM können nur reduzierte Modellgrößen berechnet werden. Die Primärpartikelgröße der experimentell untersuchten Böhmitpartikel liegt bei 14 nm. Abbildung 4 zeigt, dass mit zunehmender Partikelgröße die simulierten Kurven konvergieren und bereits eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment vorliegt. Da das Ziel jedoch in der Berechnung realistischer Partikelgrößen besteht,

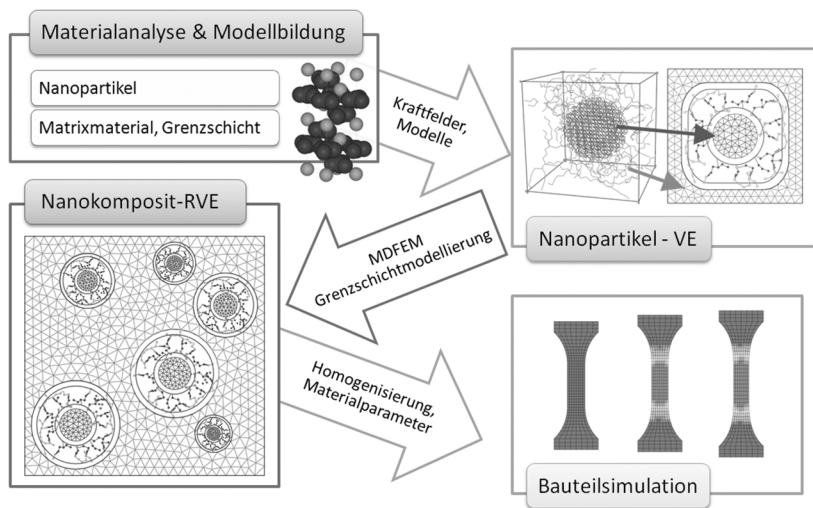
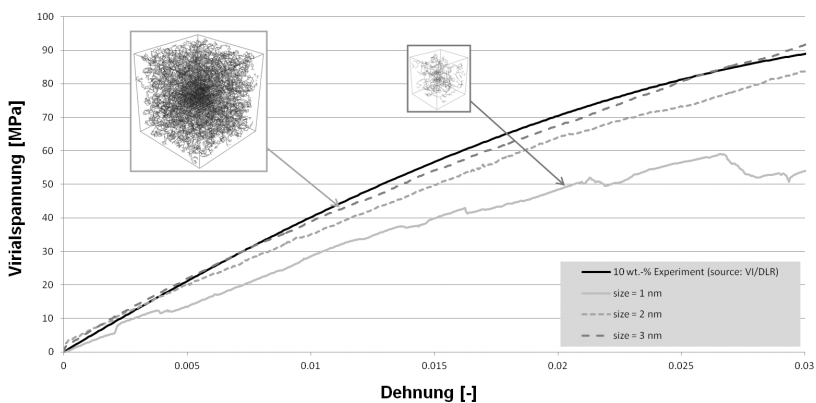


Abb. 3: Multiskalen-Simulationsschema.

Abb. 4: Simulierte Spannungs-Dehnungs-Kurve für verschiedene Simulationsvolumen eines Epoxidharzes mit 10 Gew.-% Böhmitpartikeln im Vergleich zum experimentellen Ergebnis³.

³ Quelle experimentelle Kurve: M. Jux, Institut für Adaptronik und Funktionsintegration, DLR Braunschweig

wird im nächsten Schritt nur die zur Beschreibung des Nanoeffekts essentielle Grenzschicht atomistisch aufgelöst und das übrige Modell kontinuumsmechanisch abgebildet. Die Nano-VEs entsprechen dem Prinzip eines Einheitszellenansatzes, der eine homogene Partikel- sowie Partikelgrößenverteilung voraussetzt. Beide Phänomene sind in der Realität natürlich nicht erfüllt. Hinzu kommen weitere Effekte, wie beispielsweise eine Agglomeratbildung von Partikeln, weshalb der nächste Schritt in der Berechnung repräsentativer Volumenelemente (RVEs) besteht. Diese RVEs enthalten Partikel in einer möglichst realistischen Verteilung. Aus den RVEs können durch Homogenisierung schließlich Materialparameter bestimmt werden, die Aussagen über die mechanischen Eigenschaften des Nanocomposites liefern und beispielsweise für eine anschließende Bauteilsimulation verwendet werden können.

Besonderes Interesse wird auf die skalenspezifische Validierung der Modelle gelegt. Dazu werden am ISD zwei Ansätze verfolgt: Eine direkte Simulation von Atomic Force Microscopy (AFM) Versuchen und die Berechnung von „atomaren Steifigkeiten“.

Die AFM dient dazu, lokale Steifigkeitsverläufe zu messen und somit die Interphasen um die Nanopartikel zu charakterisieren. Abbildung 5a) zeigt beispielhaft ein Modell eines virtuellen AFM-Versuchs an einer Probe aus purem Partikelmaterial (Böhmite, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$). Aufgrund des numerischen Aufwandes der MDFEM ist auch bei diesen Simulationen eine Skalierung der Größe notwendig. In diesem Fall besteht das numerische Modell aus einer starren 2 nm Diamantspitze und einer $8 \times 5 \times 8$ nm Probe mit ungefähr 30000 Atomen. Reale Versuche verwenden üblicherweise Spitzenradien zwischen 5 und 25 nm und deutlich größere Probenvolumen. Abbildung 5b), stellt ein ausgewähltes Ergebnis einer Studie dar, deren Ziel in der Bestimmung der minimalen Modellgröße für folgende Untersuchungen bestand. Es zeigt den Einfluss des Spitzenradius auf den elastischen Modul für pures Epoxidharz (blau) und pures Böhmite (rot). Für beide Materialien ergibt sich

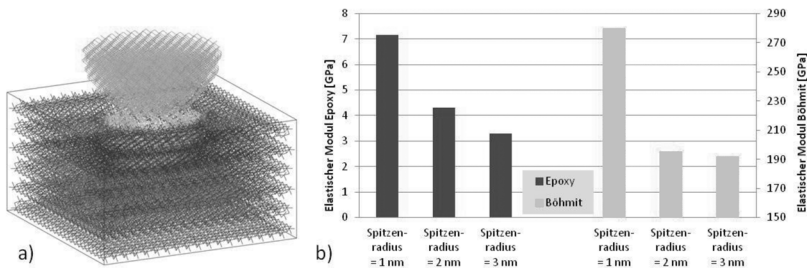


Abb. 5: a) Modell einer AFM-Simulation (pures Böhmite, 2 nm Spitzenradius, $8 \times 5 \times 8$ nm Probe; b) Ergebnisse einer Studie zum Einfluss des Spitzenradius auf den elastischen Modul.

mit steigendem Spitzenradius eine Konvergenz des bestimmten Moduls gegen makroskopisch gemessene Werte, z.B. aus Zugversuchen.

Die Berechnung von „atomaren Steifigkeiten“ aus MDFEM-Simulationen ist nicht so einfach wie bei kontinuumsmechanischen Simulationen, da Spannung und Dehnung Kontinuumsphänomene sind und in atomistischen Regionen als solche nicht existieren. Es wurde dennoch ein Algorithmus für die Berechnung dieser Steifigkeiten basierend auf den atomaren Dehnungen nach Falk et. al (1998)⁴ und den atomaren Spannungen nach Basinski et. al (1971)⁵ entwickelt. Abbildung 6 a) zeigt beispielhaft einen Vergleich der radialen Steifigkeiten in der Interphase eines 3 nm-Partikels, der einerseits nur über physikalische Wechselwirkungen (rot) und andererseits über sowohl physikalische als auch chemische Wechselwirkungen (blau) in der Matrix gelagert ist. Die sich ergebende Interphase mit chemischer Anbindung ist etwas größer und zeigt einen kleinen Steifigkeitspeak nahe der Partikeloberfläche, der sich auch experimentell beobachten lässt. Abbildung 6 b) und c) stellen den Vergleich der simulierten (mit chemischer Anbindung)

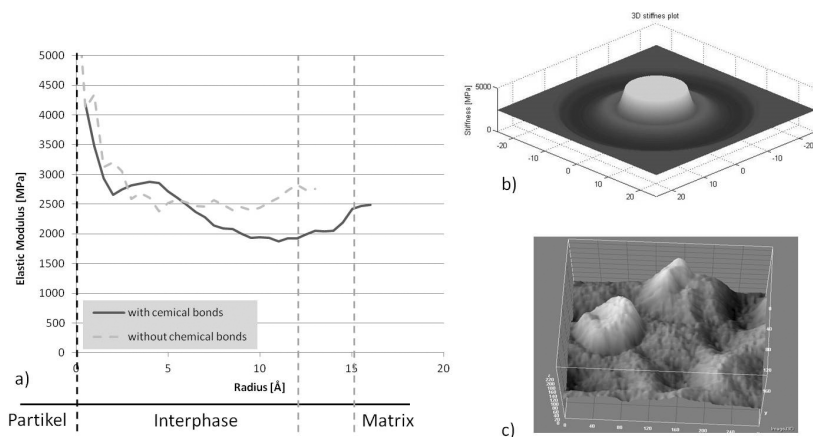


Abb. 6: a) Vergleich der radialen Steifigkeiten eines 3 nm-Partikels gelagert über ausschließlich physikalische Wechselwirkungen bzw. sowohl physikalische als auch chemische Wechselwirkungen; b) 3D-Steifigkeitsplot aus der MDFEM-Simulation mit chemischen Wechselwirkungen; c) 3D-Steifigkeitsplot der experimentell bestimmten Moduli (hoch/hell = hoher Modul, flach/dunkel = geringer Modul)

⁴ M. L. Falk and J. S. Langer, Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids, Phys. Rev. E 57, 7192 (1998)

⁵ Z. S. Basinski, M. S. Duesbery and R. Taylor, Influence of Shear Stress on Screw Dislocations in a Model Sodium Lattice, Can. J. Phys. 49, 2160, (1971)

und gemessenen Steifigkeitsverläufe in Form eines 3D-Plots dar. Beide Bilder zeigen hinsichtlich der charakteristischen Merkmale eine gute Übereinstimmung (steifer Partikel, ein schmaler Ring auf dem Niveau der Matrixsteifigkeit, ein breiter Ring reduzierter Steifigkeit, stationäre Matrixsteifigkeit) und eine gute Übereinstimmung der relativen Werte.

Das Ziel der Simulationen besteht darin, das Materialverhalten von Nanocomposites vorherzusagen, und damit den Aufwand der Materialentwicklung drastisch zu senken.